

Т.В. Перекупко, І.Є. Максимович, К.І. Блажівський, О.І. Голдак
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

КИСЛОТНЕ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ЛАНГБЕЙНІТО-ПОЛІГАЛІТОВОГО КОНЦЕНТРАТУ НА КАЛІЙНО-МАГНІЄВЕ ДОБРИВО

© Перекупко Т.В., Максимович І.Є., Блажівський К.І., Голдак О.І., 2008

Досліджено розчинення лангбейніто-полігалітового концентрату у 15 % розчині хлоридної кислоти за різних масових співвідношень між твердою і рідкою фазами, визначено оптимальне значення цього чинника, яке забезпечує 93 % ступінь вилучення K^+ в розчин. Запропоновано висолювати шеніт з одержаного розчину ацетоном. Вихід шеніту за калієм становить 92 %, а за магнієм – 56 %.

The dissolution of langbeinite-polygalite concentrate in the water solutions of hydrochloric acid with content 15 % HCl and the different correlation between solid and liquid phases has been investigated. Degree of solvent from K^+ was 93 %. With obtained solution shoenite was precipitated by acetone. The yield of shoenite was amounts to 92 % for potassium and 56 % for magnesium.

Постановка проблеми. До основних недоліків галургійних технологій перероблення полімінеральних калійних руд належить низький витяг корисних компонентів, що зумовлює утворення багатотоннажних відходів, і високий вміст хлоридів в одержуваному добриві – калімагнезії. Причинами цього є малоефективне розчинення руди у водно-солевих розчинах та труднощі виділення із виробничих сульфатно-хлоридних розчинів чистого шеніту – напівпродукту для отримання калімагнезії. Значний науковий і практичний інтерес становить застосування мінеральних кислот для інтенсифікації розчинення руд чи їхніх концентратів та органічних реагентів для одержання безхлоридних калійно-магнієвих добрив та інших продуктів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У наших попередніх дослідженнях [1, 2] вивчено кінетику розчинення лангбейнітового концентрату у розчинах HCl. Встановлено, що інтенсивне розчинення концентрату відбувається за концентрації HCl 15 мас. % і співвідношенні Р:Т не менше ніж 2:1. З одержаного соляно-кислотного розчину запропоновано висолити шеніт за допомогою ізопропілового спирту. Розроблено спосіб одержання калійно-магнієвого добрива із полігалітової руди, який полягає у її розчиненні в HCl і висолуванні шеніту із кислотного розчину етанолом або ацетоном [3]. Після використання органічні розчинники можна регенерувати випаровуванням або ректифікацією і повертати у цикл виробництва. Такі процеси дають змогу підвищити чистоту кінцевих продуктів і зменшити енергетичні витрати, оскільки регенерація органічного розчинника потребує менше енергії, ніж випаровування маточних розчинів за відомими технологіями.

Для створення нової технології кислотного перероблення полімінеральної калійної руди необхідно ґрунтовно дослідити стадію її розчинення, а також вибрати спосіб висолення калійно-магнієвих солей з одержаного кислотного розчину. Серед можливих органічних розчинників – висолювачів сульфатних солей – значний інтерес викликає ацетон, який вимагає найменших енерговитрат на регенерацію і під час відгонки не утворює азеотропної суміші з водою, що сприяє організації циклічного процесу.

Метою роботи є дослідження впливу масового співвідношення між лангбейніто-полігалітовим концентратом (ЛПК) і розчином хлоридної кислоти на швидкість його розчинення та ступінь вилучення калію і магнію у розчин, а також визначення показників висолування шеніту з одержаного соляно-кислотного розчину ацетоном.

Експериментальна частина. У дослідах використовували ЛПК, який одержували після відмивання з полімінеральної калійної руди легкорозчинних мінералів холодною водою. Він містив

(мас. %): K^+ 7,47; Na^+ 1,59; Mg^{2+} 10,36; Cl^- 2,35; SO_4^{2-} 50,27; H_2O 27,96. Розчинення концентрату здійснювали в 15 % розчині HCl у реакторі з мішалкою за звичайної температури та інтенсивного перемішування. Під час розчинення відбирали проби рідкої фази за допомогою спеціального пробовідбірника, приєднаного до вакуум-насоса й оснащеного щільним фільтром Шотта, який запобігав потраплянню нерозчинених твердих і глинистих частинок у пробу. У відібраних пробах визначали вміст іонів відомими методами: Mg^{2+} – комплексометричним, K^+ і Na^+ – методом полуменевої фотометрії, Cl^- – меркуриметричним; SO_4^{2-} – гравіметричним або за різницею еквівалентів катіонів та аніонів. Після закінчення процесу нерозчинений залишок відфільтровували на лійці Бюхнера через фільтрувальний папір “синя стрічка” і зважували. Також зважували масу фільтрату і заміряли його об’єм. За одержаними даними розраховували ступені розчинення компонентів ЛПК.

На другому етапі досліджень вивчали можливість та умови висолювання шеніту з одержаного кислотно-сольового розчину. Розчин обробляли ацетоном за відношення маси доданого ацетону до маси розчину у межах (2,0...3,0):1. Після змішування ацетону з розчином за умов температури доквілля та інтенсивного перемішування на лабораторному струшувачі WU-2 протягом 1 години в тверду фазу виділявся осад, який відфільтровували. Відбирали проби осаду на аналіз, який здійснювали за раніше описаною методикою.

Результати досліджень та їхнє обговорення. Як показали результати досліджень (табл. 1, рисунок), розчинення ЛПК за співвідношення Т:Р=1:2 є довготривалим. Протягом перших 3 хвилин розчинення спостерігали різке зростання концентрації K^+ , а далі швидкість розчинення K^+ , на відміну від Mg^{2+} , дещо знижується. У таких умовах розчинення ЛПК за 90 хв вдається досягти лише 86 % ступеня розчинення K^+ і 45 % Mg^{2+} . Причиною низьких витягів, очевидно, є низьке співвідношення між кислотою і ЛПК, а також великі розміри твердих частинок (менше за 1 мм). Тому у подальших дослідженнях збільшили Т:Р до 1:3.

Таблиця 1

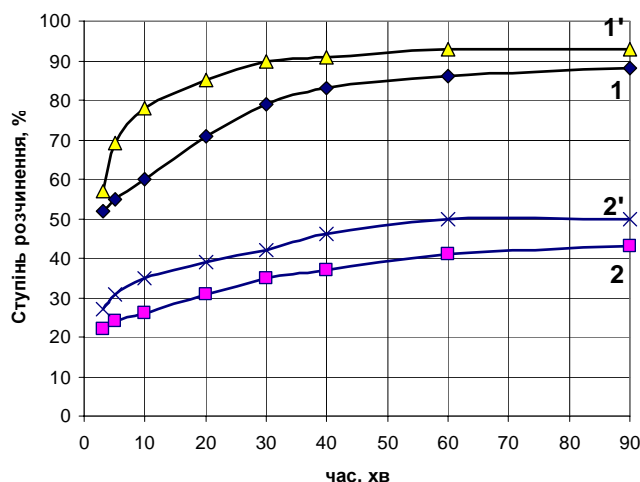
Зміна концентрації іонів при розчиненні ЛПК у 15 % HCl

Співвідношення Т:Р	Тривалість, хв	Концентрація, % мас.	
		K^+	Mg^{2+}
1:2	3	1,5	1,05
	10	1,6	1,27
	20	2,1	1,47
	30	2,3	1,69
	40	2,4	1,78
	60	2,5	1,93
	90	2,5	2,15
1:3	3	1,10	0,37
	5	1,33	0,38
	10	1,50	0,38
	20	1,64	0,38
	30	1,74	0,39
	40	1,74	0,39
	60	1,80	0,40

Одержані результати показали, що для досягнення однакового ступеня розчинення за калієм час значно зменшується з ростом співвідношення Т:Р. Так, для досягнення ступеня розчинення K^+ 86 %, за Т:Р=1:2 необхідно 90 хв, а для Т:Р=1:3 – 25 хв. При збільшенні тривалості перемішування до 60 хв можна досягти ступеня вилучення K^+ у рідку фазу 93 %. Розчинність магнію теж дещо збільшується. Так, ступінь вилучення Mg^{2+} збільшується з 41 % при Т:Р=1:2 за час 60 хв до 50 % – при Т:Р=1:3.

Отже, дослідження показали, що для розчинення ЛПК доцільніше використати Т:Р=1:3, яке дасть змогу значно зменшити час перемішування суспензії у реакторі.

Досліджували вплив масового співвідношення сольового розчину до ацетону (Р:А) на склад продукту та його вихід. Одержані результати наведено у табл. 2.



Зміна ступенів розчинення калію (1, 1') і магнію (2, 2') за різних співвідношень між ЛПК і 15% розчином HCl (Т:Р): 1, 2 – 1:2; 1', 2' – 1:3

Таблиця 2

Результати висолування солей ацетоном

Відношення Р:А	Склад осаду, % мас.						Вихід продукту за, %	
	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O	калієм	магнієм
1:2,0	19,80	1,080	5,82	1,43	47,67	24,20	80	36
1:2,5	20,30	1,200	6,03	1,38	50,08	21,01	85	39
1:3,0	20,50	1,270	6,13	1,45	50,23	20,42	92	46

Встановлено, що за співвідношень Р:А, нижчих за 1:2, вихід продукту надзвичайно низький. Збільшення співвідношення Р:А до 1:3 призводить до підвищення виходу продукту за калієм і магнієм. Так, за Р:А=1:2 вихід калію становить 80 %, а за Р:А=1:3 – 92 %. Аналогічно для магнію за Р:А=1:2 вихід становить 36 %, а за Р:А=1:3 – 46 %. Збільшення кількості ацетону для виділення калійних солей з розчину є технологічно недоцільним. За всіх досліджуваних співвідношень у тверду фазу випадає шеніт (табл. 2) з домішками натрію хлориду, який при сушінні дасть малохлоридне калійне добриво – калімагнезію. Вміст хлору у такому добриві не перевищуватиме 3 %. Після сушіння шеніт має такий склад, % мас.: калій в перерахунку на K₂O – 26,7; MgO – 10,6; Cl – 2,9. Одержана суха сіль відповідає товарному продукту – низькохлоридній калімагнезії з вмістом Cl < 3 % мас.

Рідку фазу, яка містить воду, хлоридну кислоту і ацетон, можна розділити на ацетон і водний розчин хлоридної кислоти, які зациклюються.

Висновки

1. Оптимальними умовами розчинення лангбейніто-полігалітового концентрату є співвідношення Т:Р=1:3; час перемішування 40–60 хв.

2. Оброблення одержаного розчину ацетоном за масового співвідношення розчин:ацетон = 1:3 дає змогу висолити в тверду фазу шеніт з такими ступенями вилучення у тверду фазу: за калієм 92 % і за магнієм 36 %.

Одержані дані будуть використані нами в розробленні технологічного режиму і технологічної схеми перероблення полімінеральної калійної руди.

1. Перекупко Т.В. Лангбейнітовий концентрат. Розчинення у водних розчинах хлоридної кислоти і перероблення у шеніт // Хім. пром. України. – 2005. – № 6. – С.3–7. 2. Перекупко Т.В., Блажівський К.І., Максимович І.Є., Цвігун Л.М. Кінетичні особливості розчинення лангбейнітового концентрату у водних розчинах хлоридної кислоти // Вісн.Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2005. – № 536. – С. 3–5. 3. Патент України на корисну модель №25143. Спосіб перероблення важкорозчинної калійно-магнієвої руди / В.Т. Яворський, К.І. Блажівський, Т.В. Перекупко, І.Є. Максимович, І.Ю. Костів. Опубл. в бюл. №11, 25.07.2007.